

Procédé pour oxyder partiellement ou totalement une ou plusieurs extrémités thiocarbonylthio d'un polymère issu d'une polymérisation radicalaire contrôlée par addition-fragmentation réversible

5

- Dans le domaine de la polymérisation vivante ou contrôlée, de nombreuses architectures de polymères peuvent être obtenues, mais les conditions de synthèse sont parfois difficiles à mettre en œuvre industriellement. Par exemple,
- 10 le procédé de polymérisation anionique est très sensible à la présence d'impuretés telle que l'eau. Egalement, l'élimination du catalyseur en fin de procédé de polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) rend difficile son industrialisation.
- 15 Les technologies d'addition-fragmentation réversible contrôlées par des agents thiocarbonylthio ont donc représenté un progrès dans le domaine de la polymérisation radicalaire car elles fonctionnent dans une très vaste gamme de conditions (solvants, monomères, procédé, etc) et à un coût raisonnable.
- 20 Cependant, un inconvénient de ces technologies est qu'après polymérisation l'agent thiocarbonylthio utilisé pour contrôler la polymérisation est toujours présent dans les chaînes polymères et n'est pas chimiquement stable. En particulier, il peut se dégrader sous l'effet d'agents chimiques ou de radiations UV et provoquer des odeurs ou un jaunissement du polymère, ou une
- 25 modification des propriétés du polymère.

- Un des buts de la présente invention est de modifier l'agent thiocarbonylthio présent dans les chaînes de polymères pour le rendre chimiquement stable et éviter ainsi qu'il ne se dégrade sous l'effet d'agents chimiques ou de radiations
- 30 UV et provoque des odeurs ou un jaunissement du polymère, ou une modification des propriétés du polymère.

Auparavant, plusieurs approches ont été envisagées afin de traiter chimiquement les polymères à extrémité thiocarbonylthio.

On peut par exemple citer l'utilisation d'amine primaire ou secondaire comme

cela est décrit dans le document Chiefari et co-auteurs, Macromolecules 1998,

- 5 31, 5559, ainsi que dans les références citées dans ce document. On peut également citer l'utilisation d'ammoniaque comme cela est décrit dans le document WO 03/070780.

Cependant, ces approches présentent l'inconvénient d'avoir à séparer les sous-

- 10 produits de réaction ainsi que les réactifs en excès mis en jeu.

La demande de brevet WO 02/090924 de la Demandante décrit l'utilisation en polymérisation contrôlée par addition-fragmentation réversible d'un agent de contrôle xanthate porteur d'un groupement O-alkyl obtenu à partir d'un alcool

- 15 secondaire par simple élévation de température, l'extrémité xanthate en bout de chaîne est convertie en extrémité thiol. Un des inconvénients d'une telle approche est la température élevée à laquelle cette transformation a lieu, généralement bien au delà de 100°C.

- 20 La demande de brevet WO 02/090397 de la Demandante décrit la réduction radicalaire de l'extrémité thiocarbonylthio d'un polymère en présence d'un système composé d'un amorceur radicalaire, généralement peroxydique et d'un composé porteur d'un atome d'hydrogène labile, par exemple un alcool secondaire. L'inconvénient de cette approche est la nécessité de concentrations
25 importantes en composé donneur d'hydrogène d'une part, et d'autre part d'avoir à gérer l'élimination des sous-produits soufrés issus de la réaction du milieu réactionnel.

Enfin, lorsque les polymères sont en dispersion ou en émulsion, les réactifs

- 30 usuels ne diffusent pas ou très partiellement ou lentement dans les particules ou risquent de déstabiliser la dispersion ou l'émulsion de polymère.

Un autre but de l'invention est de trouver un moyen de modifier l'agent thiocarbonylthio présent dans les chaînes de polymères pour le rendre chimiquement stable, ce moyen ne modifiant pas la structure du polymère ou ses propriétés.

5

Un autre but de l'invention est de trouver un moyen de modifier l'agent thiocarbonylthio présent dans les chaînes de polymères pour le rendre chimiquement stable, ce moyen ne nécessitant pas de mettre en œuvre des étapes de purification du réactif utilisé qui n'a pas été consommé.

10

Un autre but de l'invention est de trouver un moyen de modifier l'agent thiocarbonylthio présent dans les chaînes de polymères pour le rendre chimiquement stable, ce moyen pouvant s'appliquer à un polymère quelque soit sa forme c'est à dire en solution, en dispersion ou en émulsion.

15

Un autre but de l'invention est de trouver un moyen de modifier l'agent thiocarbonylthio présent dans les chaînes de polymères pour le rendre chimiquement stable, ce moyen pouvant s'appliquer à une vaste gamme de natures chimiques de polymères.

20

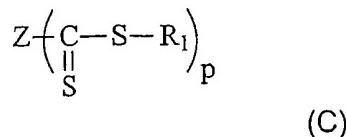
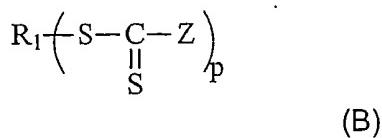
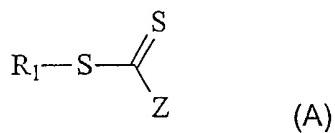
Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a donc pour objet un procédé pour oxyder partiellement ou totalement une ou plusieurs extrémités thiocarbonylthio d'au moins un polymère issu d'une polymérisation radicalaire contrôlée par addition-fragmentation réversible à l'aide d'agents thiocarbonylthio, 25 comprenant une étape de mise en contact dudit polymère avec un gaz comprenant de l'ozone au cours de laquelle l'ozone réagit avec la ou les extrémités thiocarbonylthio.

Les agents thiocarbonylthio sont accrochés par liaison chimique à une extrémité de la chaîne du polymère à l'issue de la polymérisation radicalaire par un procédé de type transfert réversible par addition-fragmentation.

Parmi les agents thiocarbonylthio utilisés dans la polymérisation radicalaire par un procédé de type transfert réversible par addition-fragmentation, on peut notamment citer les agents dithioester de formule $RS(C=S)R'$, tels que décrits dans les demandes de brevets WO 98/01478 et WO 99/35178, les xanthates 5 $RS(C=S)OR'$, tels que décrits dans les demandes de brevets WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/42312, les dithiocarbamates de formule $RS(C=S)NR_1R_2$, tels que ceux décrits dans les demandes de brevets WO 99/35177 et WO 99/31144, les composés thioether-thiones, tels que ceux décrits dans la demande de brevet FR 2794464, déposée au nom de la société Rhodia Chimie, ou les 10 composés dithiocarbazates tels que ceux décrits dans la demande de brevet WO 02/26836 déposée au nom de la société SYMYX.

Ainsi, les agents thiocarbonylthio sont des composés qui peuvent être de formules (A), (B), ou (C) suivantes :

15



20

dans lesquelles :

- Z représente :
 - . un atome d'hydrogène,
 - . un atome de Chlore,
 - . un radical alkyl éventuellement substitué, aryl éventuellement substitué,
 - . un hétérocycle éventuellement substitué,

- . un radical alkylthio éventuellement substitué,
- . un radical arylthio éventuellement substitué,
- . un radical alkoxy éventuellement substitué,
- . un radical aryloxy éventuellement substitué,
- 5 . un radical amino éventuellement substitué,
- . un radical hydrazine éventuellement substitué,
- . un radical alkoxycarbonyl éventuellement substitué,
- . un radical aryloxycarbonyl éventuellement substitué,
- . un radical carboxy, acyloxy éventuellement substitué,
- 10 . un radical aroyloxy éventuellement substitué,
- . un radical carbamoyle éventuellement substitué,
- . un radical cyano,
- . un radical dialkyl- ou diaryl-phosphonato,
- . un radical dialkyl-phosphinato ou diaryl-phosphinato, ou
- 15 . une chaîne polymère,
 - R_1 représente :
 - . un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
 - . un cycle carboné ou un hétérocycle, saturé ou non, aromatique
- 20 . une chaîne polymère,
- p représente un nombre compris entre 2 et 10.

Les groupes R_1 ou Z , lorsqu'ils sont substitués, peuvent être substitués par des groupes phényles éventuellement substitués, des groupes aromatiques éventuellement substitués, des cycles carbonés saturés ou non, des hétérocycles saturé ou non, ou des groupes : alkoxycarbonyle ou aryloxycarbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, 25 arylalkylcarbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, perfluoroalkyle C_nF_{2n+1}, allyle, époxy, 30 alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins

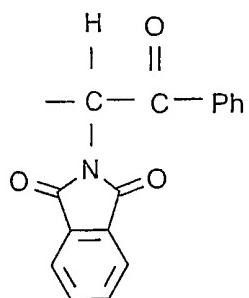
d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (PEO, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle, ou une chaîne polymère.

Selon un mode de réalisation particulier, R₁ est un groupe alkyle substitué
5 ou non, de préférence substitué.

Les composés (A) utiles dans la présente invention sont par exemple les composés dans lesquels R₁ est choisi parmi :

- CH₂C₆H₅
- CH(CH₃)(CO₂Et)
- 10 - CH(CH₃)(C₆H₅)
- CH(CO₂Et)₂
- C(CH₃)(CO₂Et)(S-C₆H₅)
- C(CH₃)₂(C₆H₅)
- C(CH₃)₂CN

15



dans lesquelles Et représente un groupe éthyle et Ph représente un groupe phényle.

- 20 Les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle ou alcyne éventuellement substitués présentent généralement 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 1 à 12, et plus préférentiellement 1 à 9 atomes de carbone. Ils peuvent être linéaires ou ramifiés. Ils peuvent également substitués par des atomes d'oxygène, sous forme notamment d'esters, des atomes de soufre ou d'azote.
- 25 Parmi les radicaux alkyle, on peut notamment citer le radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, isopropyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, octyle, decyle ou dodécyle.

Les groupes alcynes sont des radicaux généralement de 2 à 10 atomes de carbone, ils présentent au moins une insaturation acétylénique, tel que le radical acétylenyle.

Le groupe acyle est un radical présentant généralement de 1 à 20 atomes de

5 carbone avec un groupement carbonyle.

Parmi les radicaux aryle, on peut notamment citer le radical phényle, éventuellement substitué notamment par une fonction nitro ou hydroxyle.

Parmi les radicaux aralkyle, on peut notamment citer le radical benzyle ou phénéthyle, éventuellement substitué notamment par une fonction nitro ou

10 hydroxyle.

Lorsque R_1 ou Z est une chaîne polymère, cette chaîne polymère peut être issue d'une polymérisation radicalaire ou ionique ou issue d'une polycondensation.

Dans le cadre de la présente invention, parmi les agents thiocarbonylthio on préfère les xanthates (famille où Z représente un radical alkoxy ou aryloxy éventuellement substitué), les dithiocarbamates (famille où Z représente un radical amino éventuellement substitué), les dithioesters (famille où Z représente un radical alkyl ou aryl éventuellement substitué), les dithiocarbazates (famille où Z représente un radical hydrazine éventuellement substitué), et les 15 trithiocarbonates (famille où Z représente un radical alkylthio ou arylthio éventuellement substitué). Les composés thiocarbonylthio les plus préférés sont les xanthates.

Le polymère sur lequel est accroché l'agent thiocarbonylthio à l'issue de la 25 polymérisation peut être un homopolymère ou un copolymère de monomère(s) éthyléniquement insaturé(s).

Il est également possible dans le procédé de l'invention de traiter par l'ozone un mélange de plusieurs polymères.

30

Les monomères éthyléniquement insaturés utilisés dans le procédé de la présente invention sont tous les monomères qui polymérisent en présence de l'agent de contrôle thiocarbonylthio, pour donner des chaînes polymères actives.

Ces monomères éthyléniquement insaturés sont par exemple des monomères monoéthyléniquement insaturés choisis parmi :

- le styrène et les dérivés du styrène comme l'alphaméthylstyrène ou le
5 vinyltoluène
 - les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle,
 - les halogénures de vinyle et de vinylidène,
 - les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide
10 acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumrique et les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,
 - les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le
15 méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides.
 - les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-
20 sulfoéthylène-méthacrylate,
- les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide, le vinylacétamide, la N-vinylpyrrolidone et la N-vinylcaprolactame,
- les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que
25 par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le diméthylamino méthyl-acrylamide ou -méthacrylamide, ou des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl
30 (diméthyl)aminopropyle,
 - les esters (méth)acryliques, tels que l'acrylate de glycidyle ou le méthacrylate de glycidyle,
 - les nitriles vinyliques,

- les monomères comprenant au moins une fonction boronate ou un précurseur choisis, par exemple, parmi l'acide acryloylbenzène boronique, l'acide méthacryloylbenzène boronique, l'acide vinyl-4 benzène boronique, l'acide 3-acrylamido phényl boronique, l'acide 3-méthacrylamido phényl boronique, seuls ou en mélanges, ou sous forme de sels,
- les monomères comprenant des phosphonates, choisis par exemple parmi les dérivés N-methacrylamidomethylphosphonic acid esters, en particulier l'ester n-propyle (RN 31857-11-1), l'ester méthylique (RN 31857-12-2), l'ester éthylique (RN 31857-13-3), l'ester n-butylique (RN 31857-14-4), l'ester isopropylique (RN 51239-00-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-methacrylamidomethylphosphonic diacid (RN 109421-20-7) ; les dérivés N-methacrylamidoethylphosphonic acid esters, tel le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 266356-40-5), le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid di(2-butyl-3,3-dimethyl) ester (RN 266356-45-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-methacrylamidoethylphosphonic diacid (RN 80730-17-2) ; les dérivés N-acrylamidomethylphosphonic acid esters tels le N-acrylamidomethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 24610-95-5), le N-acrylamidomethyl phosphonic acid diethyl ester (RN 24610-96-6), le bis(2-chloropropyl) N-acrylamidomethyl phosphonate (RN 50283-36-8), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique tel le N-acrylamidomethyl phosphonic acid (RN 151752-38-4) ; les dérivés vinylbenzylphosphonate dialkyl ester, en particulier les dérivés di(n-propyl) (RN 60181-26-2), di(isopropyl) (RN 159358-34-6), diethyl (RN 726-61-4), dimethyl (RN 266356-24-5), di(2-butyl-3,3-dimethyl) (RN 266356-29-0) et di (t-butyl) ester (RN 159358-33-5), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le vinylbenzylphosphonic diacid (RN 53459-43-1) ; le diéthyl 2-(4-vinylphenyl)ethanephosphonate (RN 61737-88-0) ; les dérivés dialkylphosphonoalkyl acrylates et méthacrylates, tel le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 54731-78-1) et le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 22432-83-3), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid diethyl ester (RN 60161-88-8), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid dimethyl ester (RN 63411-25-6), le

2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid dimethyl ester (RN 252210-28-9), le 2-(acryloyloxy)methylphosphonic acid diisopropyl ester (RN 51238-98-3), le 2-(acryloyloxy) ethylphosphonic acid diethyl ester (RN 20903-86-0), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid (RN 80730-17-2), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid (RN 87243-97-8), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 252210-30-3), le 2-(acryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 254103-47-4) et le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid ; l'acide vinyl phosphonique, éventuellement substitué par des groupements cyano, phényle, ester ou acétate, l'acide vinylidene phosphonique, sous forme de sel de sodium ou son ester isopropylique, le vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle), ces monomères à fonction mono ou diacide phosphonique pouvant être utilisés sous forme neutralisée, partiellement ou totalement, éventuellement par une amine, par exemple la dicyclohexylamine,

- les monomères choisis parmi les analogues phosphates des monomères phosphonatés décrits ci-dessus, les monomères comportant alors un enchaînement -C-O-P- comparativement à l'enchaînement -C-P- des phosphonates, et
- les monomères porteurs d'un groupe alcoxysilane choisi parmi le méthacrylate de triméthoxysilylpropyle, le méthacrylate de triéthoxysilylpropyle, le méthacrylate de tributoxysilylpropyle, le méthacrylate de diméthoxyméthysilylpropyle, le méthacrylate de diéthoxyméthysilylpropyle, le méthacrylate de dibutoxyméthysilylpropyle, le méthacrylate de diisopropoxyméthysilylpropyle, le méthacrylate de diméthoxysilylpropyle, le méthacrylate de diéthoxysilylpropyle, le méthacrylate de dibutoxysilylpropyle, le méthacrylate de diisopropoxysilylpropyle, le méthacrylate de triméthoxysilylpropyle, le méthacrylate de triéthoxysilylpropyle, l'acrylate de triméthoxysilylpropyle, l'acrylate de triéthoxysilylpropyle, l'acrylate de tributoxysilylpropyle, l'acrylate de diméthoxyméthysilylpropyle, l'acrylate de diéthoxyméthysilylpropyle, l'acrylate de dibutoxyméthysilylpropyle, l'acrylate de diisopropoxyméthysilylpropyle, l'acrylate de diméthoxysilylpropyle,

l'acrylate de diéthoxysilylpropyle, l'acrylate de dibutoxysilylpropyle, l'acrylate de diisopropoxysilylpropyle, l'acrylate de triméthoxysilylpropyle, l'acrylate de triéthoxysilylpropyle, ou l'acrylate de tributoxysilylpropyle.

- 5 Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C₁-C₁₂ hydrogénés ou fluorés, de préférence C₁-C₈. Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.
- 10

Les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

- Pour la préparation de blocs polyvinylamines, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis, le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.
- 15

- Pour la préparation de blocs poly (alcool vinylique), on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis, le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.
- 20

De préférence, les monomères éthyléniquement insaturés utilisés sont choisis parmi les monomères styréniques, les esters vinyliques, les acrylates hydrophiles neutres ou chargés, les acrylates hydrophobes, les méthacrylates hydrophiles neutres ou chargés, les méthacrylates hydrophobes, les acrylamido hydrophiles, hydrophobes, neutres ou chargés, les méthacrylamido hydrophiles, hydrophobes, neutres ou chargés.

- 30 Les types et quantités de monomères polymérisables mis en oeuvre selon la présente invention varient en fonction de l'application finale particulière à laquelle est destiné le polymère. Ces variations sont bien connues et peuvent être facilement déterminées par l'homme du métier.

Ces monomères éthyléniquement insaturés peuvent être utilisés seuls ou en mélanges.

Le polymère selon l'invention peut également être issu d'une polymérisation par
5 addition-fragmentation réversible dans laquelle on a utilisé en outre des monomères multiéthyléniquement insaturés qui ont ensuite subis une étape de réticulation pour obtenir des microgels de première génération ou de générations supérieures, comme cela est décrit par exemple dans le document FR 02 09987 de la Demanderesse, des étoiles comme cela est décrit dans le document WO
10 98/31739 de DUPONT, des peignes, ou des hyperbranchés.

Les monomères multiéthyléniquement insaturés utiles sont choisis parmi des composés organiques comportant au moins deux insaturations éthyléniques et au plus 10 insaturations et connus comme étant réactifs par voie radicalaire.

15 De préférence, ces monomères présentent deux ou trois insaturations éthyléniques.

Ainsi, on peut notamment citer les dérivés acryliques, méthacryliques, acrylamido, méthacrylamido, ester vinylique, éther vinylique, diénique, styrénique, alpha-méthyl styrénique et allylique. Ces monomères peuvent aussi 20 renfermer des groupements fonctionnels autres que les insaturations éthyléniques, par exemple des fonctions hydroxyle, carboxyle, ester, amide, amino ou amino substitués, mercapto, silane, epoxy ou halogéno.

Les monomères appartenant à ces familles sont le divinylbenzène et les dérivés du divinylbenzène, le méthacrylate de vinyle, l'anhydride d'acide méthacrylique, 25 le méthacrylate d'allyle, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le phénylène diméthacrylate, le diméthacrylate de diéthylène glycol, le diméthacrylate de triéthylène glycol, le diméthacrylate de tétraéthylène glycol, le diméthacrylate de polyéthylène glycol 200, le diméthacrylate de polyéthylène glycol 400, le 1,3-diméthacrylate de butanediol, le 1,4-diméthacrylate de butanediol, le 1,6-diméthacrylate de hexanediol, le 1,12-diméthacrylate de dodécanediol, le 1,3-diméthacrylate de glycérol, le diméthacrylate de diuréthane, le triméthacrylate de triméthylolpropane. Pour la famille des acrylates multifonctionnels, on peut notamment citer l'acrylate de vinyle, le diacrylate de bisphénol A époxy, le

diacrylate de dipropylèneglycol, le diacrylate de tripropylèneglycol, le diacrylate de polyéthylène glycol 600, le diacrylate d'éthylène glycol, le diacrylate de diéthylène glycol, le diacrylate de triéthylène glycol, le diacrylate de tetraéthylène glycol, le diacrylate de néopentyl glycol éthoxylé, le diacrylate de butanediol, le diacrylate d'hexanediol, le diacrylate d'uréthane aliphatique, le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé, le triacrylate de triméthylolpropane propoxylé, le triacrylate de glycérol propoxylé, le triacrylate d'uréthane aliphatique, le tétraacrylate de triméthylolpropane, le pentaacrylate de dipentaérytritol. Concernant les éthers vinyliques, on peut notamment citer le vinyl crotonate, le diéthylène glycoldivinyléther, l'ether divinylique de butanediol-1,4, le triéthylèneglycol divinyl éther. Pour les dérivés allyliques, on peut notamment citer le diallyl phtalate, le diallyldiméthylammonium chloride, le diallyl maléate, le sodium diallyloxyacetate, le diallylphenylphosphine, le diallylpyrocarbonate, le diallyl succinate, le N,N'-diallyltartardiamide, le N,N'-diallyl-2,2,2-trifluoroacétamide, l'ester allylique du diallyloxy acide acétique, le 1,3-diallylurée, la triallylamine, le triallyl trimesate, le triallyl cyanurate, le triallyl trimellitate, le triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H, 3H, 5H)-trione. Pour les dérivés acrylamido, on peut notamment citer le N,N'-méthylènebisacrylamide, le N,N'-méthylènebismethacrylamide, le glyoxal bisacrylamide, le diacrylamido acide acétique. En ce qui concerne les dérivés styréniques, on peut notamment citer le divinylbenzène et le 1,3-diisopropénylbenzène. Dans le cas des monomères diéniques, on peut notamment citer le butadiène, le chloroprène et l'isoprène.

Comme monomères multiéthyléniquement insaturés, on préfère le N,N'-méthylènebisacrylamide, le divinylbenzène, le diacrylate d'éthylène glycol, ou le triacrylate de triméthylolpropane.

Ces monomères multiéthyléniquement insaturés peuvent être utilisés seuls ou en mélanges.

La fraction molaire de monomères multiéthyléniquement insaturés par rapport aux monomères monoéthyléniquement insaturés peut être comprise entre 0,001 et 1.

Toutefois il est préférable que l'homme du métier adapte les types et quantités de monomères multiéthyléniquement insaturés utilisés dans la polymérisation pour éviter la présente d'insaturations éthyléniques dans le polymère auquel est appliqué le traitement par l'ozone.

- 5 En effet les insaturations éthyléniques risqueraient de réagir avec l'ozone.

Le traitement à l'ozone de l'invention peut être appliqué à toutes les architectures possibles des polymères . On peut citer notamment les diblocs, les triblocs, les étoiles, les microgels, les gradients, les statistiques, les 10 hyperbranchés, ou les peignes.

Les agents thiocarbonylthio réagissent avec l'ozone par une réaction que nous appelons oxydation sans pour autant se restreindre à une chimie particulière ou privilégier un mécanisme donné. En particulier cette réaction peut être plus ou

- 15 moins poussée en fonction des conditions de mise en contact avec le gaz comprenant de l'ozone et donc conduire à différents sous-produits.

Le procédé de l'invention comprend la mise en contact d'un polymère et d'un gaz.

- 20 Ceci peut être mis en œuvre en utilisant tout type d'appareil classiquement utilisé pour la mise en contact d'un gaz et d'un liquide. On peut citer à titre d'exemple les appareils mentionnés dans le document de C. Moizard, G. Wild, J.C. Charpentier, « Absorption avec réaction chimique », Techniques de l'ingénieur, Traité Génie des procédés, volume1, page 79, 1997. Ces appareils peuvent 25 fonctionner en continu ou semi-continu ou par lots. Il peut s'agir par exemple d'un réacteur agité équipé d'un dispositif de dispersion du gaz en fond de cuve (par exemple un fritté), ou bien d'une colonne gaz/liquide co-courant ou de préférence contre-courant avec ou sans garnissage, ou toute autre méthode usuelle.

30

Le gaz vecteur de l'ozone peut être de l'air, de l'hélium, de l'oxygène, de l'argon, du dioxyde de carbone, de l'azote ou un mélange de ces gaz. L'air et l'oxygène sont préférés. L'ozone que comprend ce gaz peut être générée en passant de

l'air ou de l'oxygène dans une unité de génération d'ozone (ozoniseur), dans laquelle la production d'ozone est due à l'oxydation de l'oxygène sous l'effet d'une étincelle ou couronne électrique, par un procédé bien connu des spécialistes de la génération d'ozone tel que décrit dans le document de C. 5 Nebel, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, London, Interscience Publisher, volume 16, pages 683-713, 1981.

On trouve commercialement des ozoniseurs qui produisent de l'ozone à hauteur de typiquement 2% en poids dans l'air et typiquement 8% en poids dans l'oxygène. On peut citer à titre d'exemple le générateur d'ozone BMT 803 10 commercialisé par la société BMT MESSTECHNIK GMBH.

Le gaz vecteur peut comprendre de environ 0,01% en poids à environ 8% en poids d'ozone rapporté au poids total de gaz. Cette quantité n'est pas critique dans la mesure où même une petite quantité d'ozone réagira avec le 15 thiocarbonylthio. La mise en contact du gaz et du liquide devra être poursuivie plus longtemps si le gaz contient moins d'ozone. Cela peut dans certains cas avoir des inconvénients, par exemple la génération de mousse si le polymère comprend un tensioactif. Dans ce cas, on préférera travailler avec un gaz vecteur plus riche en ozone.

20

Le ratio molaire de l'ozone au thiocarbonylthio est compris entre environ 10000:1 et environ 1:100, et de préférence entre environ 1000:1 et 1:10 et de manière encore plus préférentielle entre environ 100:1 et 1:1.

25 Les conditions de température et pression pendant la réaction d'ozonolyse peuvent varier et dépendront du mode de mise en contact du gaz et du liquide choisi. Il est possible de travailler à une pression inférieure à 1 bar. L'augmentation de pression dans le réacteur peut favoriser la diffusion de l'ozone dans le liquide et permettre d'accélérer la réaction et on peut donc 30 choisir de travailler à pression supérieure à la pression atmosphérique si l'on souhaite que la réaction se fasse plus rapidement. Il faut pour cela compresser le gaz comprenant l'ozone après génération de l'ozone, et disposer d'un appareillage adapté. On peut travailler entre la pression atmosphérique et 10

16

bars absolus et de préférence entre la pression atmosphérique et 2 bars absolus.

La température peut aussi être un facteur d'accélération de la réaction en
5 favorisant la diffusion de l'ozone dans le liquide en particulier lorsque ce liquide est une suspension ou dispersion. On peut travailler entre -10°C et 110°C et préférentiellement entre 15°C et 80°C et de manière encore plus préférentielle entre 30°C et 80°C, en tenant compte évidemment du point de fusion et du point d'ébullition du solvant.

10

Le polymère comprend avant contact avec le gaz comprenant de l'ozone de 0,01% à 35% en poids de thiocarbonylthio. Après contact avec le gaz comprenant de l'ozone, le polymère comprend de environ 80% à 0% en poids de thiocarbonylthio par rapport au poids de thiocarbonylthio initial. En effet dans
15 certains cas on peut ne pas avoir besoin de faire réagir chimiquement tout le thiocarbonylthio initial mais seulement une partie par exemple pour limiter l'odeur ou la couleur qui pourrait être causée par son évolution chimique en dessous d'un seuil acceptable pour le client.

20 Cette méthode est utilisable avec toute formulation liquide contenant un polymère que ce polymère soit en solution dans un solvant aqueux ou organique, en dispersion dans l'eau ou un solvant ou un mélange de solvants ou en émulsion aqueuse (latex).

Si le polymère est en dispersion, la taille de particule de la dispersion peut être
25 comprise entre 10 et 50000 nanomètres. Si le polymère est en émulsion de particule de la dispersion est comprise entre 10 et 500 nanomètres.

Méthode d'analyse

30

On peut vérifier que le thiocarbonylthio a bien réagi avec l'ozone d'une des manières suivantes :

1) - Par GPC (Chromatographie par Perméation de Gel) THF (avec double détection : réfractométrique et UV)

En sortie de colonne GPC, les molécules de polymère sortent par ordre de taille décroissante (c'est à dire souvent de masse décroissante) ; elles passent ensuite devant un premier détecteur, réfractométrique (RI). L'aire du pic correspondant est proportionnelle à la quantité de polymère (de cette taille) injectée dans la colonne. Puis les molécules passent devant un détecteur UV (longueur d'onde donnée) ; l'aire du pic correspondant est proportionnelle à la quantité de polymère de cette taille, absorbant à la longueur d'onde fixée.

En pratique on règle le détecteur UV à une longueur d'onde où la fonction thiocarbonyl thio吸erce sélectivement par rapport au squelette de la chaîne polymère. Ainsi à la longueur d'onde choisie, seule l'extrémité thiocarbonylthio吸erce en UV et non pas la chaîne polymère.

Par exemple on règle le détecteur UV à une longueur d'onde de 290 nm dans le cas des composés thiocarbonylthio décrits dans les exemples de cette invention.

Sur le chromatogramme issu d'une détection réfractométrique (détection massique), un pic sort au temps de rétention correspondant au polymère. Sur le chromatogramme du détecteur UV, il y a aussi un pic à ce temps de rétention et son aire est proportionnelle à la quantité molaire de polymère portant une ou plusieurs fonctions thiocarbonyl thio. Cette dernière dépendant de la quantité de polymère injecté, il faut faire une correction si l'on souhaite comparer le chromatogramme à celui d'un échantillon de référence (l'aire détectée en UV doit être multipliée par le ratio de l'aire RI de la référence par l'aire RI de l'échantillon à comparer).

2) quand le polymère comprend avant contact avec le gaz comprenant de l'ozone une quantité de thiocarbonylthio qui est trop faible pour être détectée par la méthode décrite au point 1 ci-dessus, on peut vérifier que n'apparaissent pas à l'usage de coloration ou d'odeur ou de modification des propriétés du polymère qui soient dues à l'évolution chimique du thiocarbonylthio.

L'utilisation de l'ozone présente les avantages suivants :

Il peut être utilisé quelle que soit la forme sous laquelle se présente le polymère, que le polymère soit en solution, dispersion ou en émulsion.

5

Il peut être utilisé pour une très vaste gamme de natures chimiques de polymères. La seule contrainte est que le polymère ne comprenne pas de fonctions, autre que les agents thiocarbonylthio, susceptibles de réagir avec l'ozone.

10 L'intérêt d'utiliser de l'ozone est que l'oxydation du thiocarbonylthio peut avoir lieu sans pour autant générer de sous produits difficiles à éliminer du milieu réactionnel.

15 L'invention a également pour objet un polymère susceptible d'être obtenu par le procédé tel que décrit ci-dessus.

L'invention a également pour objet l'utilisation de ce polymère dans les applications dans lesquelles on utilise des polymères.

20 D'autres aspects et avantages des procédés ou des produits objets de l'invention apparaîtront à la lumière des exemples qui sont présentés ci-dessous à titre illustratif et nullement limitatif.

25 **Exemple 1. Traitement par l'ozone d'une solution de polyacrylate de butyle synthétisé en présence de O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethyl) xanthate**

1^{ère} étape : Synthèse de polyacrylate de butyle en présence de O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethyl) xanthate

30 Dans un réacteur verre de 0,5 L muni d'une double enveloppe et d'une ancre d'agitation, sont introduits 164 g d'éthanol et 23,81 g de O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethyl) xanthate ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$). Le réacteur est inerté à l'argon pendant 15 minutes, puis la température est augmentée jusqu'à

70°C. 2,81 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) sont alors ajoutés en une fois, en même temps qu'est démarrée l'introduction de 80 g d'acrylate de butyle. L'introduction de la totalité du monomère est maintenue en continu pendant une heure. A ce moment, 2,81g d'AIBN sont ajoutés. Le milieu réactionnel est 5 maintenu à cette température pendant deux heures supplémentaires, avant d'être refroidi à température ambiante.

Un échantillon est prélevé et analyse par chromatographie d'exclusion stérique (C.E.S). La masse molaire moyenne en nombre (M_n) est mesurée par élution du 10 polymère dans le THF, avec un étalonnage par du polystyrène. M_n= 900 g/mole. L'analyse de l'échantillon par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G) permet de conclure que la fraction de monomère polymérisé est de 75%.

Le milieu réactionnel est ensuite séché par évaporation sous vide du solvant et 15 du monomère non converti.

2^{ème} étape : Traitement par l'ozone du polymère issu de la première étape

123, 9 g de polyacrylate de butyle issu de l'étape 1 sont dissous dans l'éthanol 20 de telle sorte que la solution contienne 17,8% en poids de polymère. La température de la solution est maintenue à 38°C. Un courant d'ozone est mis à buller dans le solution de polymère, avec un débit d'ozone de 4 à 5 grammes par heure.

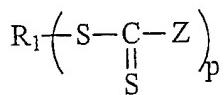
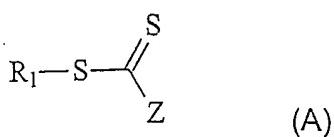
En utilisant la méthode d'analyse basée sur le suivi de la décroissance de l'aire 25 sous le chromatogramme GPC, en détection UV à 290 nm, en fonction du temps, il a été constaté que 97% de l'extrémité thiocarbonylthio du polymère est modifiée chimiquement au bout d'1h30 de bullage, et plus de 99% en 2 heures.

Ce résultat est conforté par une analyse RMN du polymère avant et après 30 traitement à l'ozone. En effet, l'ozone engendre le disparition du pic caractéristique de la double liaison C=S de l'extrémité thiocarbonylthio situé à 210 ppm (RMN ¹³C).

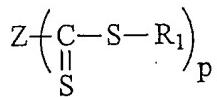
Revendications

1. Procédé pour oxyder partiellement ou totalement une ou plusieurs extrémités thiocarbonylthio d'un polymère issu d'une polymérisation radicalaire contrôlée par addition-fragmentation réversible à l'aide d'agents thiocarbonylthio, comprenant une étape de mise en contact dudit polymère avec un gaz comprenant de l'ozone au cours de laquelle l'ozone réagit avec la ou les extrémités thiocarbonylthio.
10
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz comprenant de l'ozone est de l'air, de l'hélium, de l'oxygène, de l'argon, du dioxyde de carbone, de l'azote ou un mélange de ces gaz
- 15 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le gaz comprenant de l'ozone contient d'environ 0,01% en poids à environ 8% en poids d'ozone rapporté au poids total de gaz.
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le ratio molaire de l'ozone au thiocarbonylthio est compris entre environ 10000:1 et environ 1:100.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le ratio molaire de l'ozone au thiocarbonylthio est compris entre environ 1000:1 et environ 1:10.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que le ratio molaire de l'ozone au thiocarbonylthio est compris entre environ 100:1 et environ 1:1.
- 30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composé thiocarbonylthio est un composé qui peut être de formule (A), (B), ou (C) suivantes :

21



(B)



(C)

5

dans lesquelles :

- 10 - Z représente :
- . un atome d'hydrogène,
 - . un atome de Chlore,
 - . un radical alkyl éventuellement substitué, aryl éventuellement substitué,
 - . un hétérocycle éventuellement substitué,
- 15 . un radical alkylthio éventuellement substitué,
- . un radical arylthio éventuellement substitué,
 - . un radical alkoxy éventuellement substitué,
 - . un radical aryloxy éventuellement substitué,
 - . un radical amino éventuellement substitué,
- 20 . un radical hydrazine éventuellement substitué,
- . un radical alkoxycarbonyl éventuellement substitué,
 - . un radical aryloxycarbonyl éventuellement substitué,
 - . un radical carboxy, acyloxy éventuellement substitué,
 - . un radical aroyloxy éventuellement substitué,
- 25 . un radical carbamoyle éventuellement substitué,
- . un radical cyano,
 - . un radical dialkyl- ou diaryl-phosphonato,

22

- . un radical dialkyl-phosphinato ou diaryl-phosphinato, ou
 - . une chaîne polymère,
- R₁ représente :
- . un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
 - . un cycle carboné ou un hétérocycle, saturé ou non, aromatique éventuellement substitué, ou
 - . une chaîne polymère, et
- p représente un nombre compris entre 2 et 10.
- 10
- 8- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les composés thiocarbonylthio sont des composés xanthates, dithiocarbamates, dithioesters, dithiocarbazates ou trithiocarbonates.
- 15 9- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les composés sont des xanthates.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le polymère comprend d'environ 0,01% à environ 35% en poids de
- 20 thiocarbonylthio avant contact avec le gaz comprenant de l'ozone.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le polymère comprend d'environ 80% à 0% en poids de thiocarbonylthio par rapport au poids de thiocarbonylthio initial après contact avec le gaz comprenant
- 25 de l'ozone.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le polymère est un homopolymère ou un copolymère de monomère(s) éthyléniquement insaturé(s).
- 30
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les monomères éthyléniquement insaturés sont des monomères monoéthyléniquement insaturés choisis parmi :

- le styrène et les dérivés du styrène comme l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène
 - les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le Versatac® de vinyle, le propionate de vinyle,
- 5 - les halogénures de vinyle et de vinylidène,
- les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumrique et les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs
 - 10 dérivés N-substitués,
 - les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides.
 - les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonyque et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate,
- 15 les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide, le vinylacétamide, la N-vinylpyrrolidone et la N-vinylcaprolactame,
- 20 les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate
- 25 ou -méthacrylate, le diméthylamino méthyl-acrylamide ou -méthacrylamide, ou des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl (diméthyl)aminopropyle,
- les esters (méth)acryliques, tels que l'acrylate de glycidyle ou le méthacrylate de glycidyle,
 - les nitriles vinyliques,
 - les monomères comprenant au moins une fonction boronate ou un précurseur choisis, par exemple, parmi l'acide acryloylbenzène boronique, l'acide méthacryloylbenzène boronique, l'acide vinyl-4 benzène boronique,

l'acide 3-acrylamido phényl boronique, l'acide 3-méthacrylamido phényl boronique, seuls ou en mélanges, ou sous forme de sels,

- les monomères comprenant des phosphonates, choisis par exemple parmi les dérivés N-methacrylamidomethylphosphonic acid esters, en particulier l'ester n-propyle (RN 31857-11-1), l'ester méthyle (RN 31857-12-2), l'ester éthyle (RN 31857-13-3), l'ester n-butylique (RN 31857-14-4), l'ester isopropylique (RN 51239-00-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-methacrylamidomethylphosphonic diacid (RN 109421-20-7) ; les dérivés N-methacrylamidoethylphosphonic acid esters, tel le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 266356-40-5), le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid di(2-butyl-3,3-dimethyl) ester (RN 266356-45-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-methacrylamidoethylphosphonic diacid (RN 80730-17-2) ; les dérivés N-acrylamidomethylphosphonic acid esters tels le N-acrylamidomethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 24610-95-5), le N-acrylamidomethyl phosphonic acid diethyl ester (RN 24610-96-6), le bis(2-chloropropyl) N-acrylamidomethyl phosphonate (RN 50283-36-8), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique tel le N-acrylamidomethyl phosphonic acid (RN 151752-38-4) ; les dérivés vinylbenzylphosphonate dialkyl ester, en particulier les dérivés di(n-propyl) (RN 60181-26-2), di(isopropyl) (RN 159358-34-6), diethyl (RN 726-61-4), dimethyl (RN 266356-24-5), di(2-butyl-3,3-dimethyl) (RN 266356-29-0) et di(t-butyl) ester (RN 159358-33-5), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le vinylbenzylphosphonic diacid (RN 53459-43-1) ; le diéthyl 2-(4-vinylphenyl)ethanephosphonate (RN 61737-88-0) ; les dérivés dialkylphosphonoalkyl acrylates et méthacrylates, tel le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 54731-78-1) et le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 22432-83-3), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid diethyl ester (RN 60161-88-8), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid dimethyl ester (RN 63411-25-6), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid dimethyl ester (RN 252210-28-9), le 2-(acryloyloxy)methylphosphonic acid diisopropyl ester (RN 51238-98-3), le 2-(acryloyloxy) ethylphosphonic acid diethyl ester (RN 20903-86-0), ainsi que

leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid (RN 80730-17-2), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid (RN 87243-97-8), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 252210-30-3), le 2-(acryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 254103-47-4) et le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid ; l'acide vinyl phosphonique, éventuellement substitué par des groupements cyano, phényle, ester ou acétate, l'acide vinylidene phosphonique, sous forme de sel de sodium ou son ester isopropylique, le vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle), ces monomères à fonction mono ou diacide phosphonique pouvant être utilisés sous forme neutralisée, partiellement ou totalement, éventuellement par une amine, par exemple la dicyclohexylamine,

- les monomères choisis parmi les analogues phosphates des monomères phosphonatés décrits ci-dessus, les monomères comportant alors un enchaînement -C-O-P- comparativement à l'enchaînement -C-P- des phosphonates, et

- les monomères porteurs d'un groupe alcoxysilane choisi parmi le méthacrylate de triméthoxysilylpropyle, le méthacrylate de triéthoxysilylpropyle, le méthacrylate de tributoxysilylpropyle, le méthacrylate de diméthoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de diéthoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de dibutoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de diisopropoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de diméthoxysilylpropyle, le méthacrylate de diéthoxysilylpropyle, le méthacrylate de dibutoxysilylpropyle, le méthacrylate de diisopropoxysilylpropyle, le méthacrylate de triméthoxysilylpropyle, le méthacrylate de triéthoxysilylpropyle, l'acrylate de triméthoxysilylpropyle, l'acrylate de triéthoxysilylpropyle, l'acrylate de tributoxysilylpropyle, l'acrylate de diméthoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de diéthoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de dibutoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de diisopropoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de diméthoxysilylpropyle, l'acrylate de diéthoxysilylpropyle, l'acrylate de dibutoxysilylpropyle, l'acrylate de diisopropoxysilylpropyle, l'acrylate de triméthoxysilylpropyle, l'acrylate de triéthoxysilylpropyle, ou l'acrylate de tributoxysilylpropyle ou leur mélange.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 ou 13, caractérisée en ce que les monomères éthyléniquement insaturés sont choisis parmi les monomères styréniques, les esters vinyliques, les acrylates hydrophiles neutres ou chargés, les acrylates hydrophobes, les méthacrylates hydrophiles neutres ou chargés, les méthacrylates hydrophobes, les acrylamido hydrophiles, hydrophobes, neutres ou chargés, les méthacrylamido hydrophiles, hydrophobes, neutres ou chargés ou leurs mélanges.
- 10 15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que une fraction des monomères éthyléniquement insaturés sont choisis parmi des monomères multiéthyléniquement insaturés.
- 15 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le monomère multiéthyléniquement insaturé comprend au moins deux insaturations éthyléniques et au plus 10 insaturations.
- 20 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le monomère multiéthyléniquement insaturé comprend deux ou trois insaturations éthyléniques.
- 25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que le monomère multiéthyléniquement insaturé est choisi parmi les dérivés acryliques, méthacryliques, acrylamido, méthacrylamido, ester vinylique, éther vinylique, diénique, styrénique, alpha-méthyl styrénique et allylique.
- 30 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que le monomère multiéthyléniquement insaturé comprend en outre un ou plusieurs groupements fonctionnels autres que les insaturations éthyléniques choisis parmi les fonctions hydroxyle, carboxyle, ester, amide, amino ou amino substitués, mercapto, silane, epoxy ou halogéno.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisé en ce que le monomère multiéthyléniquement insaturé est choisi parmi le divinylbenzène et les dérivés du divinylbenzène, le méthacrylate de vinyle, l'anhydride d'acide méthacrylique, le méthacrylate d'allyle, le diméthacrylate 5 d'éthylèneglycol, le phénylène diméthacrylate, le diméthacrylate de diéthylène glycol, le diméthacrylate de triéthylène glycol, le diméthacrylate de tétraéthylène glycol, le diméthacrylate de polyéthylène glycol 200, le diméthacrylate de polyéthylène glycol 400, le 1,3-diméthacrylate de butanediol, le 1,4-diméthacrylate de butanediol, le 1,6-diméthacrylate de hexanediol, le 1,12-10 diméthacrylate de dodécanediol, le 1,3-diméthacrylate de glycérol, le diméthacrylate de diuréthane, le triméthacrylate de triméthylolpropane ; l'acrylate de vinyle, le diacrylate de bisphénol A époxy, le diacrylate de dipropylèneglycol, le diacrylate de tripropylèneglycol, le diacrylate de polyéthylène glycol 600, le diacrylate d'éthylène glycol, le diacrylate de diéthylène glycol, le diacrylate de 15 triéthylène glycol, le diacrylate de tetraéthylène glycol, le diacrylate de néopentyl glycol éthoxylé, le diacrylate de butanediol, le diacrylate d'hexanediol, le diacrylate d'uréthane aliphatique, le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé, le triacrylate de triméthylolpropane propoxylé, le triacrylate de glycérol propoxylé, le triacrylate d'uréthane 20 aliphatique, le tétraacrylate de triméthylolpropane, le pentaacrylate de dipentaérytritol ; le vinyl crotonate, le diéthylène glycoldivinyléther, l'ether divinylique de butanediol-1,4, le triéthylèneglycol divinyléther ; le diallyl phtalate, le diallyldiméthylammonium chloride, le diallyl malléate, le sodium diallyloxyacetate, le diallylphenylphosphine, le diallylpyrocarbonate, le diallyl 25 succinate, le N,N'-diallyltartardiamide, le N,N-diallyl-2,2,2-trifluoroacétamide, l'ester allylique du diallyloxy acide acétique, le 1,3-diallylurée, la triallylamine, le triallyl trimesate, le triallyl cyanurate, le triallyl trimellitate, le triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H, 3H, 5H)-trione ; le N,N'-méthylènebisacrylamide, le N,N'-méthylènebismethacrylamide, le glyoxal bisacrylamide, le diacrylamido acide acétique ; le divinylbenzène et le 1,3-diisopropénylbenzène ; le butadiène, le chloroprène ou l'isoprène.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que le monomère multiéthyléniquement insaturé est choisi parmi le N,N'-méthylènebisacrylamide, le divinylbenzène, le diacrylate d'éthylène glycol, ou le triacrylate de triméthylolpropane.

5

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la fraction molaire de monomères multiéthyléniquement insaturés par rapport aux monomères monoéthyléniquement insaturés est comprise entre 0,001 et 1.

10

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que le polymère est en solution dans un solvant aqueux ou organique.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce
15 que le polymère est en dispersion dans l'eau ou un solvant ou un mélange de solvants.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que le polymère est en émulsion aqueuse (latex).

20

26. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que la taille de particule de la dispersion est comprise entre environ 10 et environ 50000 nanomètres.

25 27. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que la taille de particule de l'émulsion aqueuse est comprise entre environ 10 et environ 500 nanomètres.

30 28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisé en ce que le polymère est mis en contact avec l'ozone à contre courant.

29. Polymère susceptible d'être obtenu par le procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 28.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/002690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/090397 A (RHODIA CHIMIE) 14 November 2002 (2002-11-14) cited in the application page 10, line 26 - page 12, line 2; claims 1-10 ----- US 5 618 898 A (NAGASAWA ET AL) 8 April 1997 (1997-04-08)	1-28 29
Y	column 1, line 63 - column 2, line 15 column 2, lines 34-44 column 3, lines 7-11 column 3, lines 47-64 column 6, lines 11-53 ----- -/-	1-28

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'E' earlier document but published on or after the international filing date
- *'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

*& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 March 2005

Date of mailing of the international search report

29/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Denis, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/002690

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 776 874 A (DANNALS L,US) 4 December 1973 (1973-12-04) column 1, lines 49-61 column 2, lines 50-58 column 4, lines 48-75 column 7, lines 24-48 examples 2,run,5 -----	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/002690

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 02090397	A	14-11-2002		FR 2829138 A1 EP 1392737 A1 WO 02090397 A1 US 2004122193 A1 EP 1401973 A2 EP 1383813 A2 EP 1397403 A2 EP 1397417 A1 WO 02068550 A2 WO 02068487 A2 WO 02090409 A2 WO 02090424 A1 JP 2005503452 T US 2002198347 A1 US 2004071871 A1 EP 1419181 A1 JP 2004530751 T WO 02090392 A1 US 2002198316 A1 US 2004209995 A1		07-03-2003 03-03-2004 14-11-2002 24-06-2004 31-03-2004 28-01-2004 17-03-2004 17-03-2004 06-09-2002 06-09-2002 14-11-2002 14-11-2002 03-02-2005 26-12-2002 15-04-2004 19-05-2004 07-10-2004 14-11-2002 26-12-2002 21-10-2004
US 5618898	A	08-04-1997		JP 6184225 A DE 4303963 A1 GB 2264301 A ,B JP 5287013 A		05-07-1994 12-08-1993 25-08-1993 02-11-1993
US 3776874	A	04-12-1973		AT 305622 B AT 304070 B BE 741797 A CA 923905 A1 CA 972889 A2 CH 526591 B DE 1957384 A1 ES 373674 A1 ES 376148 A1 FI 50793 B FI 50535 B FR 2023631 A5 GB 1283087 A IE 33366 B1 LU 59831 A1 NL 6916918 A ,B, NO 133759 B SE 359826 B SE 396221 B US 3668230 A US 3772382 A AT 291956 B AT 298058 B AT 297309 B BE 697914 A CH 541660 B CH 497518 B CH 476035 B CH 534769 A DE 1745507 A1 DK 139683 B ES 340147 A1		12-03-1973 27-12-1972 19-05-1970 03-04-1973 12-08-1975 15-08-1972 11-06-1970 01-02-1972 16-03-1972 31-03-1976 31-12-1975 21-08-1970 26-07-1972 29-05-1974 19-01-1970 21-05-1970 15-03-1976 10-09-1973 12-09-1977 06-06-1972 13-11-1973 10-08-1971 25-04-1972 27-03-1972 03-11-1967 31-10-1973 15-10-1970 31-07-1969 15-02-1973 16-03-1972 26-03-1979 01-09-1968

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/002690

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 3776874	A	ES	351376 A1	01-12-1969
		ES	351377 A1	01-12-1969
		FI	48099 B	28-02-1974
		FI	48605 B	31-07-1974
		FR	1521995 A	19-04-1968
		GB	1207532 A	07-10-1970
		JP	53005282 B	25-02-1978
		LU	53581 A1	03-05-1967
		NL	6706262 A ,B	06-11-1967
		NO	130904 B	25-11-1974
		NO	129403 B	08-04-1974
		SE	369724 B	16-09-1974
		SE	362081 B	26-11-1973
		SE	358883 B	13-08-1973
		SU	425403 A3	25-04-1974
		SU	420183 A3	15-03-1974

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/002690

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F8/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 02/090397 A (RHODIA CHIMIE) 14 novembre 2002 (2002-11-14) cité dans la demande page 10, ligne 26 – page 12, ligne 2; revendications 1-10 -----	1-28
X	US 5 618 898 A (NAGASAWA ET AL) 8 avril 1997 (1997-04-08)	29
Y	colonne 1, ligne 63 – colonne 2, ligne 15 colonne 2, ligne 34-44 colonne 3, ligne 7-11 colonne 3, ligne 47-64 colonne 6, ligne 11-53 ----- -/-	1-28



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10 mars 2005

29/03/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Denis, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/002690

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 776 874 A (DANNALS L,US) 4 décembre 1973 (1973-12-04) colonne 1, ligne 49-61 colonne 2, ligne 50-58 colonne 4, ligne 48-75 colonne 7, ligne 24-48 exemples 2,run,5 -----	1-29

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/002690

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 02090397	A 14-11-2002	FR 2829138 A1 EP 1392737 A1 WO 02090397 A1 US 2004122193 A1 EP 1401973 A2 EP 1383813 A2 EP 1397403 A2 EP 1397417 A1 WO 02068550 A2 WO 02068487 A2 WO 02090409 A2 WO 02090424 A1 JP 2005503452 T US 2002198347 A1 US 2004071871 A1 EP 1419181 A1 JP 2004530751 T WO 02090392 A1 US 2002198316 A1 US 2004209995 A1	07-03-2003 03-03-2004 14-11-2002 24-06-2004 31-03-2004 28-01-2004 17-03-2004 17-03-2004 06-09-2002 06-09-2002 14-11-2002 14-11-2002 03-02-2005 26-12-2002 15-04-2004 19-05-2004 07-10-2004 14-11-2002 26-12-2002 21-10-2004
US 5618898	A 08-04-1997	JP 6184225 A DE 4303963 A1 GB 2264301 A ,B JP 5287013 A	05-07-1994 12-08-1993 25-08-1993 02-11-1993
US 3776874	A 04-12-1973	AT 305622 B AT 304070 B BE 741797 A CA 923905 A1 CA 972889 A2 CH 526591 B DE 1957384 A1 ES 373674 A1 ES 376148 A1 FI 50793 B FI 50535 B FR 2023631 A5 GB 1283087 A IE 33366 B1 LU 59831 A1 NL 6916918 A ,B, NO 133759 B SE 359826 B SE 396221 B US 3668230 A US 3772382 A AT 291956 B AT 298058 B AT 297309 B BE 697914 A CH 541660 B CH 497518 B CH 476035 B CH 534769 A DE 1745507 A1 DK 139683 B ES 340147 A1	12-03-1973 27-12-1972 19-05-1970 03-04-1973 12-08-1975 15-08-1972 11-06-1970 01-02-1972 16-03-1972 31-03-1976 31-12-1975 21-08-1970 26-07-1972 29-05-1974 19-01-1970 21-05-1970 15-03-1976 10-09-1973 12-09-1977 06-06-1972 13-11-1973 10-08-1971 25-04-1972 27-03-1972 03-11-1967 31-10-1973 15-10-1970 31-07-1969 15-02-1973 16-03-1972 26-03-1979 01-09-1968

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/002690

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3776874	A	ES 351376 A1	01-12-1969
		ES 351377 A1	01-12-1969
		FI 48099 B	28-02-1974
		FI 48605 B	31-07-1974
		FR 1521995 A	19-04-1968
		GB 1207532 A	07-10-1970
		JP 53005282 B	25-02-1978
		LU 53581 A1	03-05-1967
		NL 6706262 A ,B	06-11-1967
		NO 130904 B	25-11-1974
		NO 129403 B	08-04-1974
		SE 369724 B	16-09-1974
		SE 362081 B	26-11-1973
		SE 358883 B	13-08-1973
		SU 425403 A3	25-04-1974
		SU 420183 A3	15-03-1974